

04 DEC 2002 PCT/JP 03/13415

WIPO PCT

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

21.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 3 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 5 8 0 1

[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 1 5 8 0 1 ]

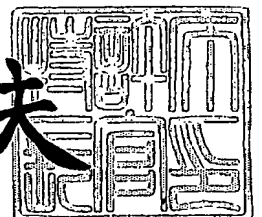
出 願 人  
Applicant(s): 本 田 技 研 工 業 株 式 会 社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 6 3 3 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 H102-2406

【提出日】 平成14年10月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 福田 薫

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 稲井 滋

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 加地 勇人

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 谷 雅樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 室 岳志

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 渡邊 真也

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005326  
【住所又は居所】 東京都港区南青山二丁目1番1号  
【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社  
【代表者】 吉野 浩行

## 【代理人】

【識別番号】 100096884  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 末成 幹生

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053545  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0101517

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電極構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子電解質膜、触媒層と拡散層を有するアノードおよびカソードからなる固体高分子型燃料電池用電極構造体において、

前記触媒層は、少なくとも触媒、触媒を担持するカーボン粒子および高分子電解質からなり、さらにカソード触媒層には造孔材が含有されており、

前記拡散層は、カーボン基材上に、カーボン粒子とフッ素樹脂からなる層を有し、アノード拡散層のカーボン粒子は、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸収量が150cc/g以上であり、カソード拡散層のカーボン粒子は、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸収量が150cc/g未満であり、

前記アノード拡散層は、60℃の水分吸着率が40～85%であり、

前記アノード拡散層および前記カソード拡散層の差圧測定法により測定された差圧は60mmHg以上120mmHg以下であり、かつ貫通抵抗法により測定された貫通抵抗が5mΩ以下であり、

サイクリックボルタンメトリ法を用いて測定した前記高分子電解質膜からのプロトン伝導経路中に存在する前記カソード触媒層の触媒物質電荷量の割合が、カソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して15%以上であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極構造体。

【請求項 2】 前記アノード拡散層のカーボン基材は、親水化処理が施されて水との接触角が90°以下であり、前記カソード拡散層のカーボン基材は、撥水化処理が施されて水との接触角が130°以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子型燃料電池用電極構造体に係り、特に、燃料不足時の性能劣化を抑制させた固体高分子型燃料電池用電極構造体に関するものである。

【0002】

**【従来の技術】**

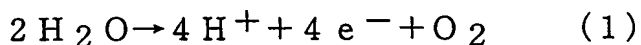
固体高分子型燃料電池は、平板状の膜電極複合体（MEA：Membrane Electrode Assembly）の両側にセパレータが積層されて構成されている。膜電極複合体は、一般に、カソード側の電極触媒層とアノード側の電極触媒層との間に高分子電解質膜が挟まれ、各電極触媒層の外側にガス拡散層がそれぞれ積層された積層体である。このような燃料電池によると、例えば、アノード側に配されたセパレータのガス通路に水素ガスを流し、カソード側に配されたセパレータのガス通路に酸化性ガスを流すと、電気化学反応が起こって電流が発生する。

**【0003】**

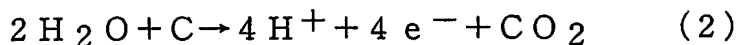
燃料電池の作動中においては、ガス拡散層は電気化学反応によって生成した電子を電極触媒層とセパレータとの間で伝達させると同時に燃料ガスおよび酸化性ガスを拡散させる。また、アノード側の電極触媒層は燃料ガスに化学反応を起こさせプロトン（ $H^+$ ）と電子を発生させ、カソード側の電極触媒層は酸素とプロトンと電子から水を生成し、電解質膜はプロトンをイオン伝導させる。そして、正負の電極触媒層を通して電力が取り出される。

**【0004】**

自動車等の運転ではしばしば急激な出力変動が生じるため、動力源として上記のような固体高分子型燃料電池を用いる場合には、ガス供給の追従が遅れることがあり、この時、燃料電池用電極構造体において一時的な燃料不足の状況が生じる。この燃料不足状況では、アノードにおいて、プロトンの供給源として下記式1のように水の電気分解が進行し、電流の維持が図られる。

**【0005】**

また、上記のような水の電気分解が進行している状況において、さらに燃料不足が継続すると、下記式2のようなカーボン腐食反応が進行する。



この式2の反応においては、触媒担体であるカーボンブラックが腐食され、その結果、燃料電池用電極構造体の発電性能が劣化するおそれがある。

**【0006】**

このような問題に対する解決策としては、触媒の担持率を増加させることにより、または、耐食性の高いカーボンを使用することにより、カーボン腐食の耐性を向上させる技術（例えば、特許文献1参照。）が提案されている。また、上記式1の反応に着目し、アノード触媒層に水の電気分解促進触媒を添加する技術（例えば、特許文献2および3参照。）、アノード触媒層または拡散層に水量上昇材料を添加する技術（例えば、特許文献3および4参照。）等が提唱されている。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

国際公開第01/15254号パンフレット

##### 【特許文献2】

国際公開第01/15247号パンフレット

##### 【特許文献3】

国際公開第01/15255号パンフレット

##### 【特許文献4】

国際公開第01/15249号パンフレット

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の従来技術では、一時的な燃料不足状況においては効果が見られるものの、実際の運転状況のような燃料不足が繰り返し生じるような条件および定格運転条件においては、アノード触媒層が水を保持するために、アノード触媒層中の細孔のガス拡散流路に水が溜まりガスの拡散を阻害する現象、いわゆる、フラットティングが生じるといった問題を有していた。このフラットティングが生じると、燃料ガスの供給が阻害され、アノード（燃料ガス極）中の燃料不足領域を拡大して、カーボンの腐食反応を進行させ、その結果、電極構造体の性能低下が生じてしまう。

#### 【0009】

そこで、本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであって、燃料不足状況においても性能劣化を抑制し得る固体高分子型燃料電池用電極構造体を提供するこ

とを目的としている。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体は、高分子電解質膜、触媒層と拡散層を有するアノードおよびカソードからなる固体高分子型燃料電池用電極構造体において、前記触媒層は、少なくとも触媒、触媒を担持するカーボン粒子および高分子電解質からなり、さらにカソード触媒層には造孔材が含有されており、前記拡散層は、カーボン基材上に、カーボン粒子とフッ素樹脂からなる層を有し、アノード拡散層のカーボン粒子は、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸収量が150cc/g以上であり、カソード拡散層のカーボン粒子は、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸収量が150cc/g未満であり、前記アノード拡散層は、60℃の水分吸着率が40～85%であり、前記アノード拡散層および前記カソード拡散層の差圧測定法により測定された差圧は60mmHg以上120mmHg以下であり、かつ貫通抵抗法により測定された貫通抵抗が5mΩ以下であり、サイクリックボルタンメトリ法を用いて測定した前記高分子電解質膜からのプロトン伝導経路中に存在する前記カソード触媒層の触媒物質電荷量の割合が、カソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して15%以上であることを特徴としている。

#### 【0011】

本発明によれば、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が150cc/g以上であるカーボン粒子をアノード拡散層に含有させ、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が150cc/g未満であるカーボン粒子をカソード拡散層に含有させるとともに、アノード拡散層の60℃の水分吸着率を40～85%とすることによって、カソードからアノードへの逆拡散水量を増加させるとともに、アノード拡散層に高い水保持性を持たせている。そして、燃料不足の際には、アノード拡散層からアノード触媒層へと水が供給され、アノード触媒層において水の電気分解が行われ、高分子電解質膜へプロトンが供給されることとなる。

#### 【0012】

このように、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体は、燃料不足状況に

においてのみ水がアノード触媒層に供給されるため、アノード触媒層ではフラッティングが生じることなく、一方、燃料不足の際に、アノード触媒層において水の電気分解が促進させるため、水の電気分解の次ステップであるカーボンの腐食反応を抑制することができる。

#### 【0013】

また、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体においては、アノード拡散層のカーボン基材は、親水化処理が施されて水との接触角が $90^{\circ}$ 以下であり、カソード拡散層のカーボン基材は、撥水化処理が施されて水との接触角が $130^{\circ}$ 以上であることを好ましい形態としている。この形態によれば、アノード拡散層に高い水保持性を保持しつつ、生成水および供給水のカソードからアノードへの逆拡散をより効率良く行うことができ、アノード触媒層における水の電気分解をさらに促進させ、上記カーボン腐食反応の抑制効果を向上させることができる。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体においては、カソード触媒層、カソード拡散層およびアノード拡散層以外の構成要素は特に限定されるものではないので、以下、これらの構成要素について詳細に説明する。

#### 【0015】

本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体においては、カソード触媒層に、造孔材を含有させることによって、カソード触媒層におけるフラッティングの防止を図るとともに、カソード拡散層に、撥水性のカーボン粒子を用いることによって、カソードで生成する反応生成水および供給水をアノード側に逆拡散によりスムーズに供給することができる。この撥水性のカーボン粒子は、 $60^{\circ}\text{C}$ の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が $150\text{cc/g}$ 未満であることが必須である。図1は、カソード拡散層におけるカーボン粒子の水分吸着量と電圧低下との相関を示した線図である。この線図から明らかなように、カソード拡散層におけるカーボン粒子の水分吸着量が $150\text{cc/g}$ 未満であれば、電圧低下量が $30\text{mV}$ 以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。



## 【0016】

また、本発明におけるアノード拡散層は、親水性のカーボン粒子を用いているので、保水効果が得られ、燃料不足の際には、ここから水分をアノード触媒層に供給することにより水の電気分解を促進し、電解質膜へのプロトンの供給を行い、かつカソード側からの逆拡散水をもアノード触媒層での水の電気分解に用いることができるため、水の電気分解の次ステップであるカーボンの腐食まで至りにくくすることができる。この親水性のカーボン粒子は、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸着量が150cc/g以上であることが必須である。図2は、アノード拡散層におけるカーボン粒子の水分吸着量と電圧低下との相関を示した線図である。この線図から明らかなように、アノード拡散層におけるカーボン粒子の水分吸着量が150cc/g以上であれば、電圧低下量が30mV以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。さらに、このような親水性カーボン粒子を含有させて保水性を高めたアノード拡散層は、60℃の水分吸着率が40～85%である必要がある。図3は、アノード拡散層の60℃の水分吸着率と電圧低下との相関を示した線図である。この線図から明らかなように、アノード拡散層の水分吸着率が40～85%の範囲内であれば、電圧低下量が30mV以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。これに対し、アノード拡散層の水分吸着率が上記値より大きいと、フラットティングによるガス供給性が低下し、燃料不足状況における燃料不足領域が拡大してしまい逆効果になってしまう。一方、アノード拡散層の水分吸着率が上記値より小さいと、上記の効果が得られない。

## 【0017】

また、本発明におけるカソード拡散層のカーボン基材は、撥水化処理を施して水との接触角を130°以上とし、かつ、アノード拡散層のカーボン基材は、親水化処理を施して水との接触角を90°以下とすることが好ましい。このように構成することにより、カソードとアノードの保水性バランスを制御し、すなわち、アノード拡散層に水を含有させるのに加え、カソードにおける反応生成水をアノード側に向かわせて、カソードからの逆拡散水を有効に利用することで、より効率良くアノード触媒層における水の電気分解を促進し、上記カーボン腐食反応

の抑制効果を向上させることができる。図4は、カソード拡散層におけるカーボン基材の水との接触角と電圧低下量との相関を示した線図であり、図5は、アノード拡散層におけるカーボン基材の水との接触角と電圧低下量との相関を示した線図である。これらの線図から明らかなように、カソード拡散層のカーボン基材の接触角が $130^{\circ}$ 以上、また、アノード拡散層のカーボン基材の接触角が $90^{\circ}$ 以下であれば、電圧低下量が $30\text{ mV}$ 以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。これに対し、カソード拡散層のカーボン基材の接触角が $130^{\circ}$ 未満では、カソードにおいて反応生成水によるフラッティングを引き起こし、ガス供給性の低下が生じ、燃料不足状況における燃料不足領域が拡大してしまう。一方、アノード拡散層のカーボン基材の接触角が $90^{\circ}$ より大きいと、アノード拡散層に吸着された水分をアノード触媒層に向かわせることとなり、アノード触媒層においてフラッティングを引き起こしてガス供給性の低下が生じ、燃料不足状況における燃料不足領域が拡大してしまい逆効果になってしまう。

#### 【0018】

また、本発明においては、差圧測定法により測定されたカソードおよびアノードの差圧が $60\sim120\text{ mm a q}$ の範囲でなければならない。図6は、カソード拡散層の差圧と電圧低下との層を示した図であり、図7は、アノード拡散層の差圧と電圧低下との相関を示した図である。これらの線図から明らかなように、カソード拡散層およびアノード拡散層の差圧が $60\sim120\text{ mm a q}$ の範囲内であれば、電圧低下量が $30\text{ mV}$ 以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。これに対して、これらの差圧が $120\text{ mm a q}$ より大きいと、ガス供給性が低下し、燃料不足状況における燃料不足領域が拡大してしまい、一方、これらの差圧が $60\text{ mm a q}$ より小さいと、水排出性が高いために水の電気分解のみではプロトンの供給ができず、アノードにおけるカーボン材料の腐食反応が進行してしまう。また、アノード拡散層およびカソード拡散層の差圧は互いに密接に関連しており、例えば、アノード拡散層での $60^{\circ}\text{C}$ の水分吸着率が適切な範囲になっていても、カソード拡散層の差圧が適切な範囲でないと供給するガス拡散水量の調整がうまくいかない。ここで、本発明における差圧測定法とは、ガス流路の途中にカソード拡散層またはアノード拡散層を挟み込んで保持した状態にお

いて、反応ガスを所定流量流し、カソード拡散層またはアノード拡散層の前後における圧力を測定し、その圧力差を求める方法である。

#### 【0019】

さらに、高分子電解質膜とカソード触媒層の密着性がよくないと、上記逆拡散水の供給が適切に行うことができず、また、高分子電解質膜とアノード触媒層の密着性が良好でないと、水の電気分解で生成したプロトンの供給を高分子電解質膜に適切に行えないため、本発明においては、この適切な密着性の度合いをサイクリックボルタンメトリ法による測定値で表した。すなわち、本発明における密着率は下記式により定義した。

$$\text{密着率 (\%)} = (\text{片側加湿のサイクリックボルタンメトリ法による測定値}) / (\text{両側加湿のサイクリックボルタンメトリ法による測定値}) \times 100$$

ここで、両側加湿のサイクリックボルタンメトリ法とは、アノードおよびカソードの両極に加湿ガスを供給し、電極構造体全体に水分を行き渡らせて、電極触媒層中の全ての触媒物質の電気化学表面積に基づく電荷量を測定する方法である。一方、片側加湿のサイクリックボルタンメトリ法とは、アノードからのみ加湿ガスを供給し、アノード側から供給された水分をカソード側の固体高分子膜の導電経路だけに分散させて、高分子電解質膜からプロトン伝導経路中に存在するカソード触媒層の触媒物質の電気化学表面積に基づく電荷量を測定する方法である。この高分子電解質膜からプロトン伝導経路中に存在するカソード触媒層の触媒物質の量が多いほど、密着率が高く、触媒物質が有効に使用されていることを示している。

#### 【0020】

図8は、密着率と電圧低下との相関を示した線図である。この線図から明らかに、密着率が15%以上であれば、電圧低下量が30mV以下となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。したがって、本発明においては、サイクリックボルタンメトリ法を用いて測定した高分子電解質膜からのプロトン伝導経路中に存在するカソード触媒層の触媒物質電荷量の割合が、カソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して15%以上であることが必須である。

## 【0021】

また、本発明の電極構造体においては、 $1\text{ A/cm}^2$  時の抵抗過電圧損失が  $10\text{ mV}$  未満とすることが好ましい。図9は、貫通抵抗と  $1\text{ A/cm}^2$  時の電圧損失との相関を示した線図である。この線図から明らかなように、貫通抵抗が  $5\text{ m}\Omega$  以下であれば、 $1\text{ A/cm}^2$  時の電圧損失が  $10\text{ mV}$  未満となり、良好な電圧性能を発揮することが示されている。

## 【0022】

## 【実施例】

次に、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体の実施例および比較例を用いて、本発明の効果を具体的に説明する。

## 1. 電極構造体の作製

## &lt;実施例1&gt;

イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont社製） $35\text{ g}$ と、カーボンブラックと白金の重量比を  $50:50$  とした白金担持カーボン粒子（商品名：TEC10E50E、田中貴金属工業社製） $10\text{ g}$ と、結晶性炭素繊維（商品名：VGCF、昭和電工社製） $2.5\text{ g}$ とを混合し、カソード触媒ペーストとした。このカソード触媒ペーストをFEPシート上にPt量を  $0.3\text{ mg/cm}^2$  となるように塗布乾燥し、カソード電極シートとした。また、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont社製） $36.8\text{ g}$ と、カーボンブラックと触媒の重量比を  $46:54$  としたPt-Ru担持カーボン粒子（商品名：TEC61E54、Pt:Ru=1:1、田中貴金属工業社製） $10\text{ g}$ とを混合し、アノード触媒ペーストとした。このアノード触媒ペーストをFEPシート上に触媒量を  $0.15\text{ mg/cm}^2$  となるように塗布乾燥し、アノード電極シートとした。

## 【0023】

また、カーボンペーパー（商品名：TGP060、東レ社製）を耐圧容器にて  $95^\circ\text{C}$  の熱水中に浸漬して、水との接触角がそれぞれ  $140^\circ$  および  $75^\circ$  となるように親水化処理し、カソード拡散層およびアノード拡散層用のカーボンペーパーを作製した。

## 【0024】

一方、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）12gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、Cabot社製）18gとを混合し、下地層ペーストA1とした。また、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）12gと、カーボンブラック粉末（商品名：AB-5、Cabot社製）18gとを混合し、下地層ペーストB1とした。次いで、上記のように接触角を調整されたアノード拡散層用カーボンペーパー上に、下地層ペーストA1を2.3mg/cm<sup>2</sup>塗布・乾燥し、アノード拡散層とした。一方、上記のように接触角を調整されたカソード拡散層用カーボンペーパー上に、下地層ペーストB1を2.3mg/cm<sup>2</sup>塗布・乾燥し、カソード拡散層とした。

## 【0025】

次に、前記のアノードおよびカソードの電極シートを、デカル法（一体化圧力40kg/cm<sup>2</sup>）により電解膜に転写し、膜-電極複合体CCMを作製し、このCCMを挟み込むように、上記のアノードおよびカソード拡散層をそれぞれ積層し、実施例1の電極構造体MEAを形成した。

## 【0026】

## &lt;実施例2&gt;

実施例1における下地層ペーストB1に代えて、下地層ペーストB2を使用した以外は、実施例1と同様に、実施例2の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストB2は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）12gと、カーボンブラック粉末（商品名：バルカンXC75、Cabot社製）18gとを混合して作製した。

## 【0027】

## &lt;実施例3&gt;

実施例1における下地層ペーストA1およびB1に代えて、下地層ペーストA2およびB3を使用した以外は、実施例1と同様に、実施例3の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA2は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）9gと、カーボンブラッ

ク粉末（商品名：ケッチェンブラック、C a b o t 社製）21 gとを混合し、また、下地層ペーストB 3は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）9 gと、カーボンブラック粉末（商品名：A B - 5、C a b o t 社製）21 gとを混合して作製した。

#### 【0028】

##### <実施例4>

実施例1における下地層ペーストA 1およびB 1に代えて、下地層ペーストA 3およびB 4を使用した以外は、実施例1と同様に、実施例4の電極構造体M E Aを形成した。なお、下地層ペーストA 3は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）21 gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、C a b o t 社製）9 gとを混合し、また、下地層ペーストB 4は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）21 gと、カーボンブラック粉末（商品名：A B - 5、C a b o t 社製）9 gとを混合して作製した。

#### 【0029】

##### <比較例1>

実施例1における下地層ペーストB 1に代えて、下地層ペーストB 5を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例1の電極構造体M E Aを形成した。なお、下地層ペーストB 5は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）12 gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、C a b o t 社製）18 gとを混合して作製した。

#### 【0030】

##### <比較例2>

実施例1における下地層ペーストB 1に代えて、下地層ペーストB 6を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例2の電極構造体M E Aを形成した。なお、下地層ペーストB 6は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）12 gと、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック600 J D、C a b o t 社製）18 gとを混合して作製した。

#### 【0031】

### <比較例 3>

実施例 1 における下地層ペースト A 1 に代えて、下地層ペースト A 4 を使用した以外は、実施例 1 と同様に、比較例 3 の電極構造体 M E A を形成した。なお、下地層ペースト A 4 は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）12 g と、カーボンブラック粉末（商品名：A B-5、C a b o t 社製）18 g とを混合して作製した。

### 【0032】

### <比較例 4>

実施例 1 における下地層ペースト A 1 に代えて、下地層ペースト A 5 を使用した以外は、実施例 1 と同様に、比較例 4 の電極構造体 M E A を形成した。なお、下地層ペースト A 5 は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）12 g と、カーボンブラック粉末（商品名：バルカン X C 7 5、C a b o t 社製）18 g とを混合して作製した。

### 【0033】

### <比較例 5>

実施例 1 における下地層ペースト A 1 に代えて、下地層ペースト A 6 を使用した以外は、実施例 1 と同様に、比較例 5 の電極構造体 M E A を形成した。なお、下地層ペースト A 6 は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）24 g と、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、C a b o t 社製）6 g とを混合して作製した。

### 【0034】

### <比較例 6>

実施例 1 における下地層ペースト A 1 に代えて、下地層ペースト A 7 を使用した以外は、実施例 1 と同様に、比較例 6 の電極構造体 M E A を形成した。なお、下地層ペースト A 7 は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 1 7 0 J、旭硝子社製）6 g と、カーボンブラック粉末（商品名：ケッチェンブラック、C a b o t 社製）24 g とを混合して作製した。

### 【0035】

### <比較例 7>

実施例1における下地層ペーストB1に代えて、下地層ペーストB7を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例7の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストB7は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）24gと、カーボンブラック粉末（商品名：AB-5、Cabot社製）6gとを混合して作製した。

#### 【0036】

##### <比較例8>

実施例1における下地層ペーストB1に代えて、下地層ペーストB8を使用した以外は、実施例1と同様に、比較例8の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストB8は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）6gと、カーボンブラック粉末（商品名：AB-5、Cabot社製）24gとを混合して作製した。

#### 【0037】

##### <比較例9>

実施例1において、膜-電極複合体CCMの作製におけるデカール法の一体化圧力を $30\text{ kg/cm}^2$ とした以外は、実施例1と同様に、比較例9の電極構造体MEAを形成した。

#### 【0038】

##### <比較例10>

実施例1において、膜-電極複合体CCMの作製におけるデカール法の一体化圧力を $10\text{ kg/cm}^2$ とした以外は、実施例1と同様に、比較例10の電極構造体MEAを形成した。

#### 【0039】

### 2. 燃料不足試験

上記のようにして作製された各実施例および比較例の電極構造体を組み込んだ燃料電池に対して、セル温度：80℃、加湿量：アノード45RH%、カソード85RH%、 $0.5\text{ A/cm}^2$ における利用率：アノード100%、カソード60%の条件下で、印加する電流密度を図10に示すように0～1 $\text{ A/cm}^2$ の間で経時変化させ、この変化を500回繰り返すことによって、燃料不足試験を行



った。この燃料不足試験前後に測定した端子電圧から求めた電圧差を表1に示した。

【0040】

【表1】

	カーボン粒子 水分吸収量 (cc/g)		アノード拡散層 水分吸着率 (wt%)	差圧 (mmaq)		密着率 (%)	貫通抵抗 (mΩ)		Δ電圧 (mV)
	アノード	カソード		アノード	カソード		アノード	カソード	
実施例1	360	130	65	85	83	20	2.2	3.2	28
実施例2	360	80	65	85	83	21	2.2	2.8	24
実施例3	360	130	82.4	62	62	19	1.8	2.6	28
実施例4	360	130	50.4	100	105	20	2.6	3.4	25
比較例1	360	360	82.4	85	83	21	2.2	3.2	44.7
比較例2	360	520	82.4	85	83	22	2.2	2.4	55
比較例3	130	130	37.6	83	83	20	2.6	3.2	32.3
比較例4	80	130	20	83	83	19	2.8	3.2	65
比較例5	360	130	32.2	128	83	19	3.6	3.2	32
比較例6	360	130	95	42	83	21	1.8	3.2	58
比較例7	360	130	82.4	85	132	20	2.2	4.8	33.4
比較例8	360	130	82.4	85	45	20	2.2	2.6	62
比較例9	360	130	82.4	85	83	12.5	2.2	3.2	34
比較例10	360	130	82.4	85	83	7.3	2.2	3.2	58

【0041】

### 3. 評価

アノード拡散層およびカソード拡散層のカーボン粒子水分吸着量、アノード拡散層水分吸着率、アノード拡散層およびカソード拡散層の差圧、および密着率を規定の範囲内とした実施例1～4の電極構造体は、貫通抵抗が5 mΩ以下であり、かつ燃料不足試験においても電圧差が30 mV以下と、性能低下が僅かであることが示された。これに対し、カソード拡散層のカーボン粒子水分吸着量が多すぎる比較例1および2、アノード拡散層のカーボン粒子水分吸着量が少なすぎ、かつアノード拡散層水分吸着率が小さすぎる比較例3および4、アノード拡散層水分吸着率が小さすぎかつアノード拡散層の差圧が大きすぎる比較例5、アノード拡散層水分吸着率が大きすぎかつアノード拡散層の差圧が小さすぎる比較例6、カソード拡散層の差圧が大きすぎる比較例7、カソード拡散層の差圧が小さすぎる比較例8、および、密着率が小さすぎる比較例9および10の電極構造体は、貫通抵抗が5 mΩ以下ではあるものの、燃料不足試験における電圧差が30 m

Vを超えており、性能低下が激しいことが示された。

#### 【0042】

#### 4. カーボン基材の接触角の検討

アノード拡散層およびカソード拡散層におけるカーボン基材の水との接触角について検討を行うため、下記のように、それぞれ水との接触角が異なるカーボン基材を用いた以外は実施例1と同様にして試料1～4の電極構造体を作製し、上記と同様の燃料不足試験を行った。その結果は表2に示した。

#### 【0043】

##### <試料1>

実施例1におけるアノード拡散層用カーボンペーパーの親水化処理において、熱水中への浸漬時間を調整して水との接触角を $100^{\circ}$ とした以外は、実施例1と同様に、試料1の電極構造体MEAを形成した。

#### 【0044】

##### <試料2>

実施例1におけるアノード拡散層用カーボンペーパーの親水化処理において、熱水中への浸漬時間を調整して水との接触角を $130^{\circ}$ とした以外は、実施例1と同様に、試料2の電極構造体MEAを形成した。

#### 【0045】

##### <試料3>

実施例1におけるカソード拡散層用カーボンペーパーの親水化処理において、熱水中への浸漬時間を調整して水との接触角を $100^{\circ}$ とした以外は、実施例1と同様に、試料3の電極構造体MEAを形成した。

#### 【0046】

##### <試料4>

実施例1におけるカソード拡散層用カーボンペーパーの親水化処理において、熱水中への浸漬時間を調整して水との接触角を $75^{\circ}$ とした以外は、実施例1と同様に、試料4の電極構造体MEAを形成した。

#### 【0047】

【表 2】

	拡散層接触角 (°)		アノード拡散層 水分吸着率 (wt%)	差圧 (mmHg)		密着率 (%)	貫通抵抗 (mΩ)		Δ電圧 (mV)
	アノード	カソード		アノード	カソード		アノード	カソード	
実施例 1	75	140	65	85	83	20	2.2	3.2	28
試料 1	100	140	82.4	85	83	20	2.2	3.2	36
試料 2	130	140	82.4	85	83	19	2.2	3.2	58
試料 3	75	100	82.4	85	83	19	2.2	3.2	36.3
試料 4	75	75	82.4	85	83	21	2.2	3.2	54

【0048】

表 2 から明らかなように、アノード拡散層のカーボン基材の接触角を本発明の規定より大きくして撥水化した試料 1 および 2 では、アノード拡散層に保持すべき水分がアノード触媒層に向けられて、アノード触媒層におけるフラッティングを引き起こしたため、また、カソード拡散層のカーボン基材の接触角を本発明の規定より小さくして親水化した試料 3 および 4 では、カソード触媒層で生成された水分がカソード中に保持されて、カソード触媒層におけるフラッティングを引き起こしたため、貫通抵抗は 5 mΩ 以下ではあるものの、燃料不足試験における電圧差が 30 mV を超えてしまい、好ましい形態ではないことが示された。

【0049】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、カソード触媒層に造孔材を含有し、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸収量が 150 cc/g 未満であるカーボン粒子をカソード拡散層に含有させ、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸収量が 150 cc/g 以上であるカーボン粒子をアノード拡散層に含有させ、アノード拡散層の 60℃の水分吸着率が 40～85%、アノード拡散層およびカソード拡散層の差圧測定法により測定された差圧が 60～120 mmHg、貫通抵抗法により測定された貫通抵抗が 5 mΩ 以下、サイクリックボルタンメトリ法を用いて測定した高分子電解質膜からのプロトン伝導経路中に存在するカソード触媒層の触媒物質電荷量の割合が、カソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して 15% 以上とすることによって、カソードからアノードへの逆拡散水量を増加させるとともに、アノード拡散層に高い水保持性を持たせ、そして、燃料不足の際には、アノード拡散層からアノード触媒層へと水が供給され、アノード触

媒層において水の電気分解が行われ、高分子電解質膜へプロトンが供給されるため、燃料不足状況においても性能劣化を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 カソード拡散層におけるカーボン粒子の水分吸着量と電圧低下との相関を示した線図である。

【図2】 アノード拡散層におけるカーボン粒子の水分吸着量と電圧低下量との相関を示した線図である。

【図3】 アノード拡散層の60℃の水分吸着率と電圧低下との相関を示した線図である。

【図4】 カソード拡散層におけるカーボン基材の水との接触角と電圧低下との相関を示した図である。

【図5】 アノード拡散層におけるカーボン基材の水との接触角と電圧低下との相関を示した図である。

【図6】 カソード拡散層の差圧と電圧低下との相関を示した図である。

【図7】 アノード拡散層の差圧と電圧低下との相関を示した図である。

【図8】 密着率と電圧低下との相関を示した線図である。

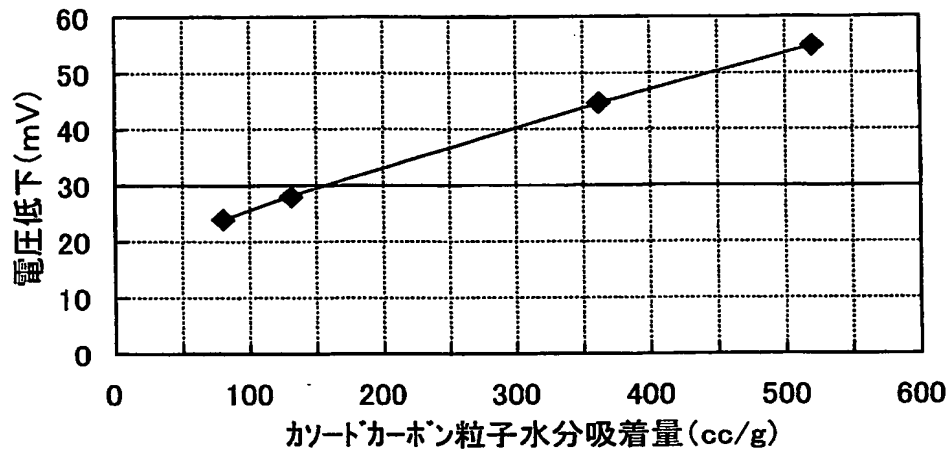
【図9】 貫通抵抗と1 A/cm<sup>2</sup>時の電圧損失との相関を示した線図である。

【図10】 燃料不足試験における電流密度の経時変化を示した線図である。

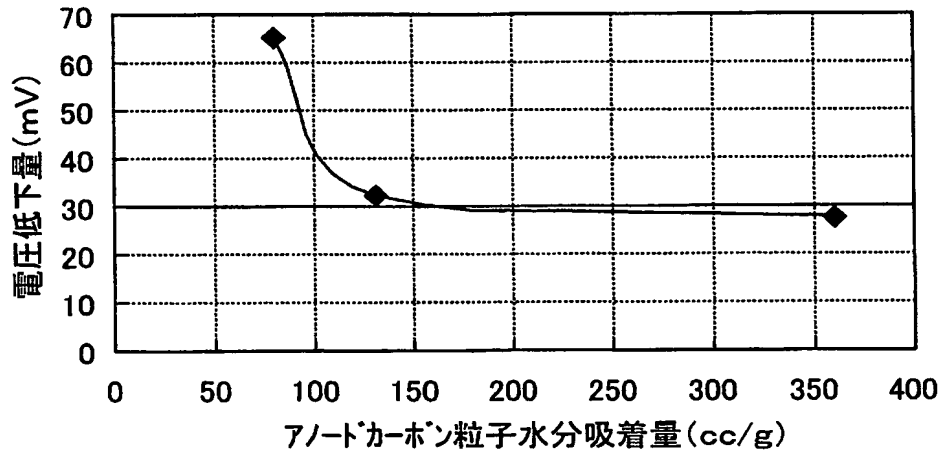
【書類名】

図面

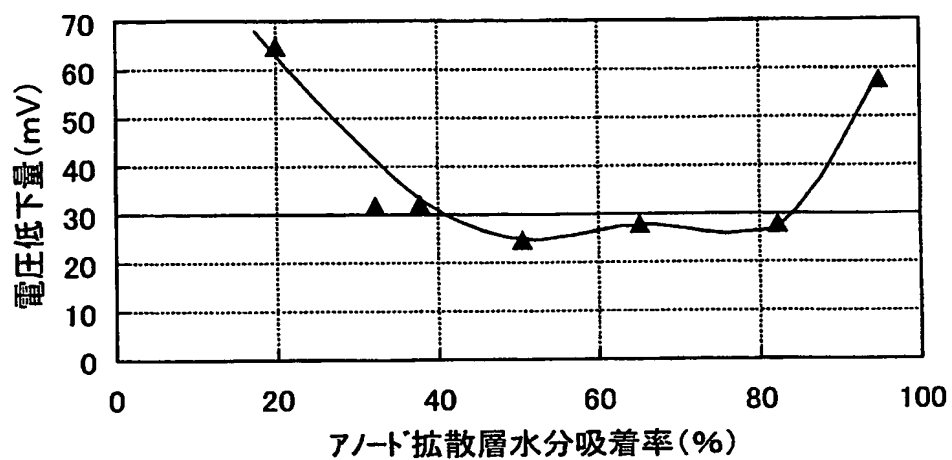
【図1】



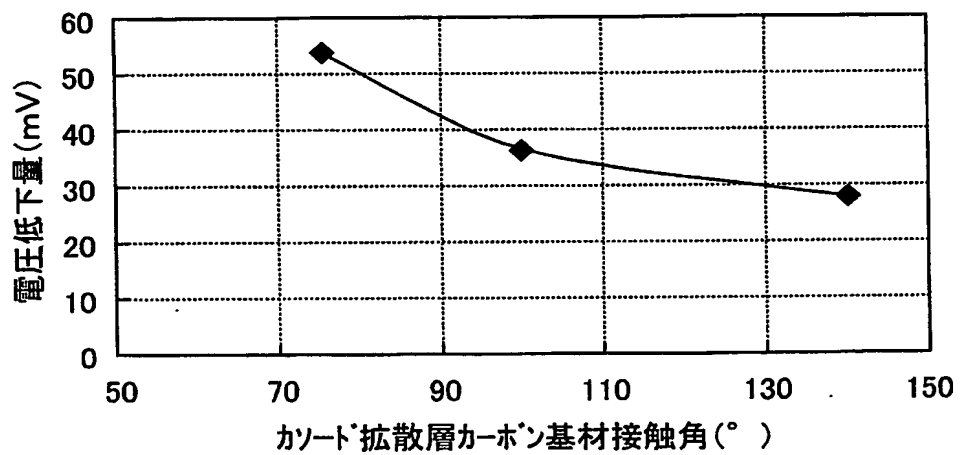
【図2】



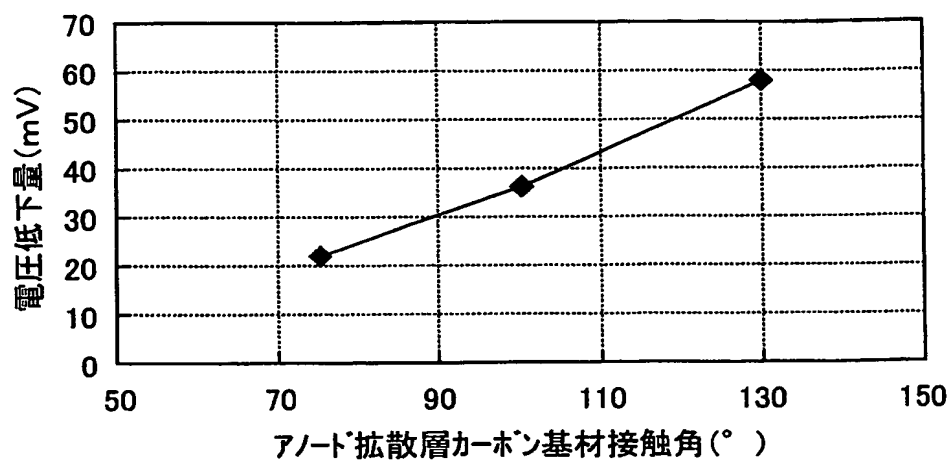
【図 3】



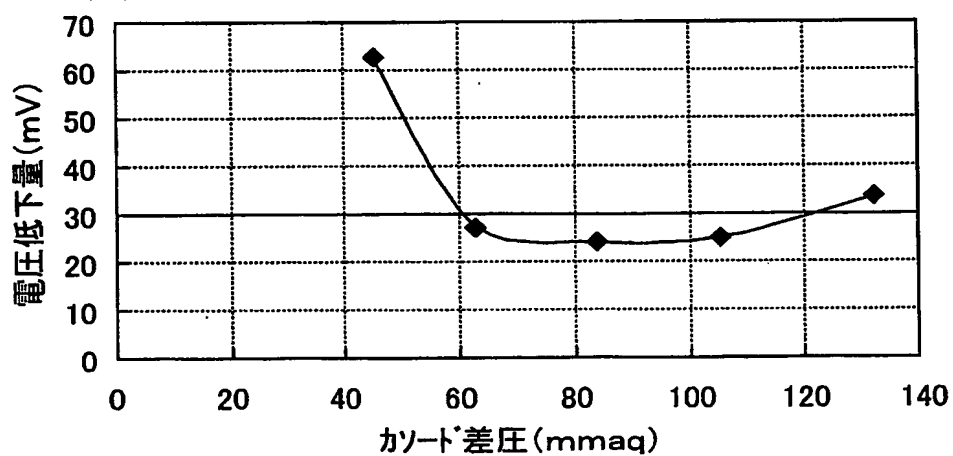
【図 4】



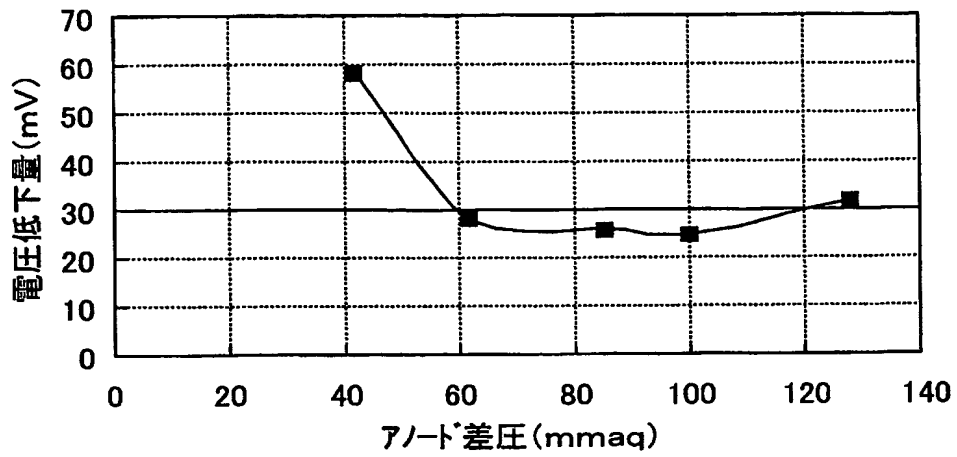
【図 5】



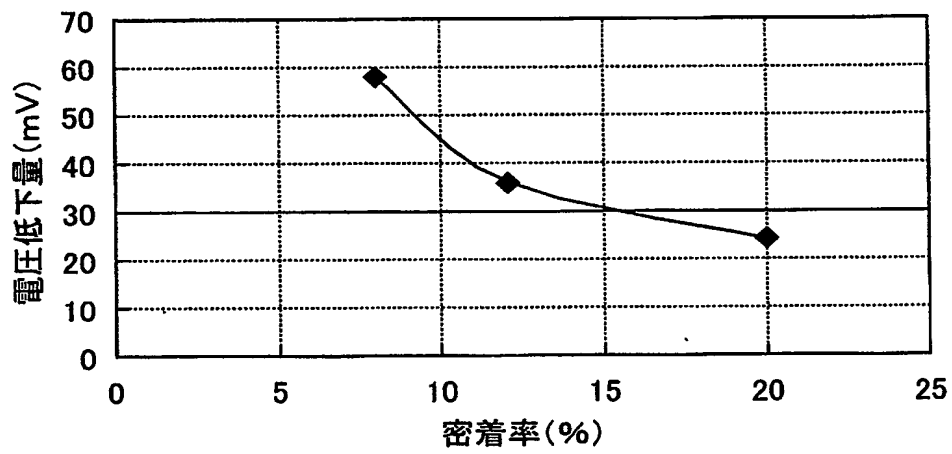
【図 6】



【図 7】

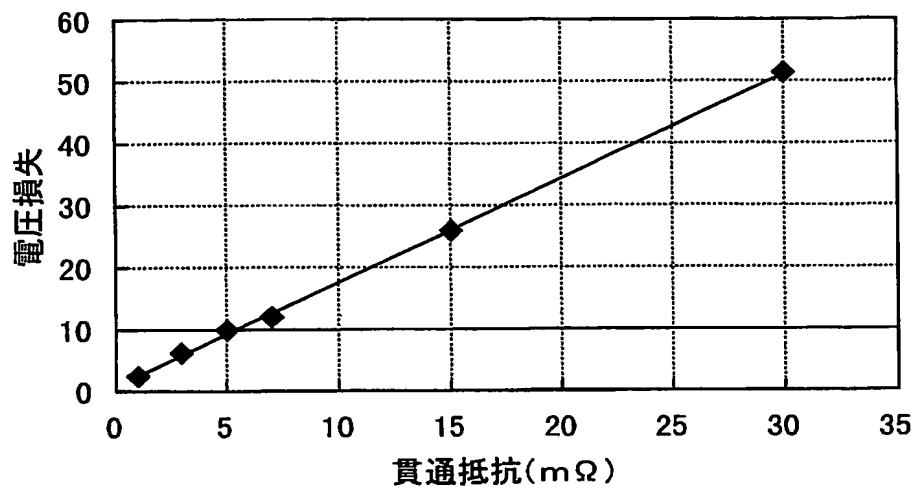


【図 8】

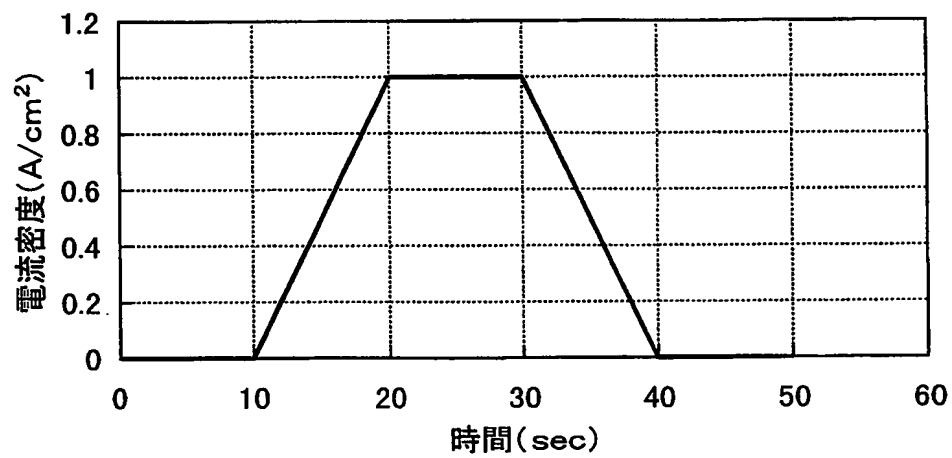




【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料不足状況においても性能劣化を抑制し得る固体高分子型燃料電池用電極構造体を提供する。

【解決手段】 カソード触媒層に造孔材を含有し、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸収量が150cc/g未満であるカーボン粒子をカソード拡散層に含有させ、60℃の飽和水蒸気圧下における水分吸収量が150cc/g以上であるカーボン粒子をアノード拡散層に含有させ、アノード拡散層の60℃の水分吸着率が40～85%、アノード拡散層およびカソード拡散層の差圧測定法により測定された差圧が60～120mmHg、貫通抵抗法により測定された貫通抵抗が5mΩ以下、サイクリックボルタンメトリ法を用いて測定した高分子電解質膜からのプロトン伝導経路中に存在するカソード触媒層の触媒物質電荷量の割合が、カソード触媒層中に存在する全触媒物質の電荷量に対して15%以上とする。

【選択図】 なし

特願2002-315801

出願人履歴情報

識別番号

[000005326]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目1番1号

氏 名

本田技研工業株式会社